

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОНВАРИАНТНЫХ СОСТАВОВ СИСТЕМ NaF-LiF-LnF₃ (Ln = La, Nd)

© Н. В. Файдюк, А. О. Омельчук, Р. Н. Савчук, 2013

Институт общей неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина, omelchuk@ionc.kiev.ua

Методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа, а также высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии, термо-ЭДС и вискозиметрии исследованы физико-химические свойства невариантных составов тройных систем NaF-LiF-LnF₃ (Ln – La, Nd).

Анализ полученных результатов показал, что тройная система NaF-LiF-LaF₃ имеет две невариантные точки: эвтектику и перитектику, образующуюся вследствие пересечения полей кристаллизации соединений NaLaF₄, LaF₃ и LiF. Эвтектическая смесь этой системы отвечает составу, мол. %: NaF(44,0)-LiF(42,0)-LaF₃(14,0) и плавится при 580±2 °С. Перитектика имеет состав, мол. %: NaF(45,0)-LiF(39,0)-LaF₃(16,0) и плавится при 595±2 °С. Тройная система NaF-LiF-NdF₃, в отличие от предыдущей, имеет одну эвтектику и две перитектики, отвечающие равновесиям: $L_{p1} + NdF_3 \leftrightarrow NaNdF_4 + LiF$ и $L_{p2} + NdF_3 \leftrightarrow Na_5Nd_9F_{32} + LiF$. Эвтектика соответствует составу, мол. %: NaF(33,0)-LiF(53,0)-NdF₃(14,0) и плавится при 580±2 °С. Перитектика, отвечающая образованию соединения NaNdF₄, имеет состав, мол. %: NaF(41,0)-LiF(44,0)-NdF₃(15,0) и температуру плавления 595±2 °С. Вторая перитектика соответствует составу, мол. %: NaF(39,0)-LiF(45,0)-NdF₃(16,0) и плавится при 610±2 °С.

До температуры плавления эвтектические составы исследованных систем не претерпевают структурных и фазовых превращений. Выше температуры плавления, несмотря на очень близкие ионные радиусы катионов редкоземельных элементов ($r_{La} = 0,103$ нм, $r_{Nd} = 0,098$ нм) и их заряды, строение эвтектических расплавов разное. Анализ структуры расплавов выполнен на основе моделей, полученных из данных высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии: кривые интенсивности рассеянного излучения (КРРА), структурного фактора (СФ), парных корреляционных функций $G_{ij}(R)$, а также рассчитанных структурных параметров. Моделирование структуры расплава выполнено методом обратного Монте-Карло.

Полученные результаты показали, что основу структуры эвтектического расплава тройной системы LiF-NaF-LaF₃ в интервале 580–700 °С составляет фторидная матрица, сформированная комплексными анионами LaF₆³⁻. Вокруг ионов лантана ионы фтора образуют деформированную тригональную призму Бернала. Катионы щелочных металлов расположены во фторидной матрице хаотично. В системе LiF-NaF-NdF₃ анионы фтора не образуют однородную матрицу, расплав является структурно неоднородным и катионы неодима, не образуют локально упорядоченные центры с присоединенными к ним полиэдрами лития и натрия.

Дополнительная информация о физико-химических свойствах невариантных составов исследованных тройных систем получена методами высокотемпературной термо-ЭДС и вискозиметрии.

Обнаружено, что на температурных зависимостях коэффициентов термоэлектродвижущей силы (S) каждого из исследованных невариантных составов существует определенная температура T_S , при которой угол их наклона меняет свой знак (рис. 1).

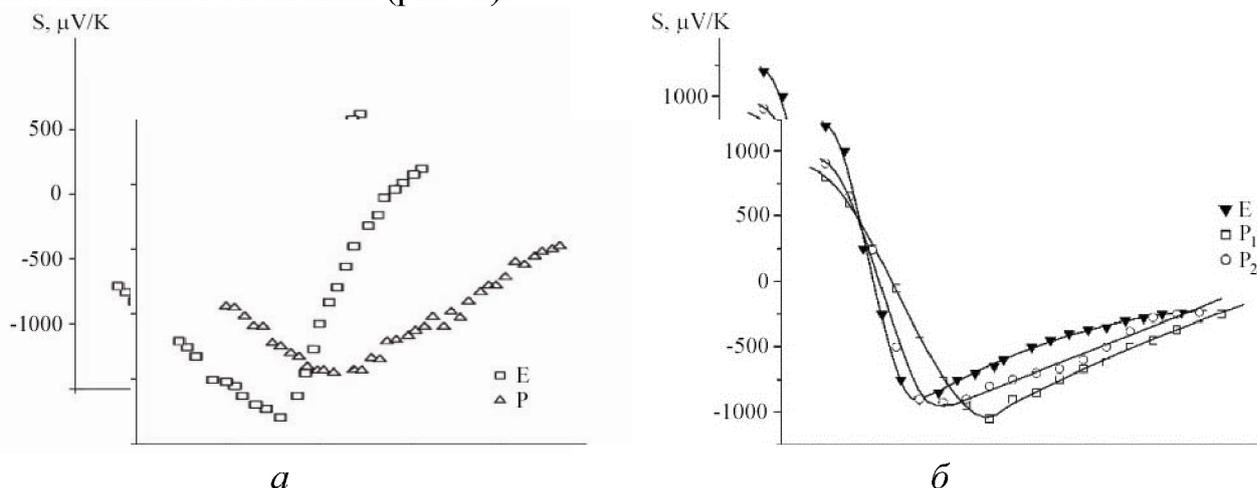


Рис. 1. Зависимость коэффициента термо-ЭДС невариантных составов тройных систем NaF-LiF-LaF_3 (а) и NaF-LiF-NdF_3 (б) от температуры

Эта температура примерно на 120–160 град. превышает температуру плавления соответствующих невариантных составов, зависит от характера взаимодействия исходных компонентов и природы соединений, которые при этом образуются. Так, например, переход от перитектики P_1 , характеризующей образование двойного соединения NaNdF_4 , к перитектике P_2 (отвечает образованию соединения $\text{Na}_5\text{Nd}_9\text{F}_{32}$) обуславливает смещение характеристической температуры примерно на 50 град. Отмечено ее увеличение при переходе от системы NaF-LiF-LaF_3 к системе NaF-LiF-NdF_3 , а также от образцов эвтектического состава к перитектическим.

Наблюдаемая зависимость коэффициента термо-ЭДС от температуры свидетельствует об изменении ионно-молекулярной структуры расплава и о соответствующем изменении парциального вклада ионов определенного сорта в перенос заряда. Известно, что знак термо-ЭДС определяется не только величиной теплоты переноса заряженных частиц, но и парциальным вкладом ионов определенного сорта в перенесенный заряд. Исследованные невариантные составы данных тройных систем содержат инконгруентно плавящиеся соединения NaLaF_4 , NaNdF_4 и $\text{Na}_5\text{Nd}_9\text{F}_{32}$. Состав образующихся ионов и их заряд при термической диссоциации таких соединений будет существенно зависеть не только от температуры, но и от исходного состава трехкомпонентной системы, природы взаимодействия между исходными компонентами. Изменение знака температурной зависимости термо-ЭДС может свидетельствовать о том, что при температурах, превышающих некоторое критическое значение T_S , подвижность катионов выше, чем анионов, и транспортные свойства данных расплавов

обеспечивают главным образом катионы. Отмеченные температуры могут быть своего рода количественной мерой окончания инконгруэнтного разложения двойных соединений NaLaF_4 , NaNdF_4 и $\text{Na}_5\text{Nd}_9\text{F}_{32}$.

В пользу структурной неоднородности исследованных составов данных тройных систем в температурном интервале, который на 120–160 град. превышает их температуру плавления, свидетельствуют также результаты вискозиметрических исследований. На рис. 2 приведена зависимость вязкости эвтектического и перитектических составов системы NaF-LiF-NdF_3 , измеренной методом затухающих крутильных колебаний цилиндра.

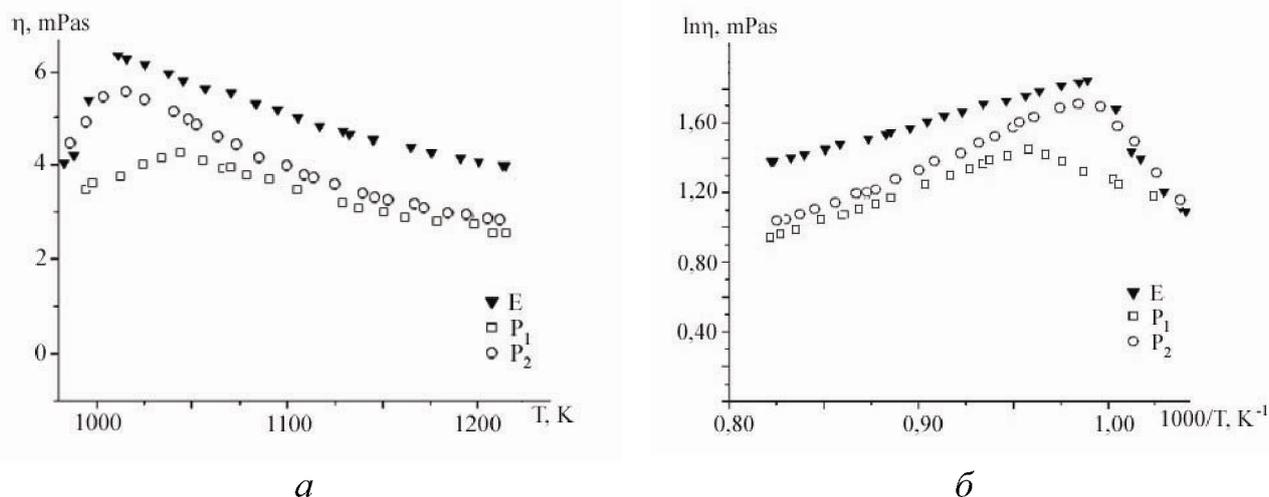


Рис. 2. Зависимость вязкости эвтектического и перитектических составов тройной системы NaF-LiF-NdF_3 от температуры (а), в координатах уравнения Аррениуса (б)

Из представленных данных видно, что для каждого из исследованных составов характерно наличие определенной характеристической температуры, только выше которой зависимость вязкости от температуры удовлетворительно аппроксимируется уравнением Аррениуса. Такой характер зависимости вязкости от температуры можно объяснить тем, что в указанном интервале температур, исследованные составы расплавов находятся в структурно-неоднородном неравновесном состоянии, которое обусловлено термической диссоциацией инконгруэнтно плавящихся двойных соединений NaNdF_4 и $\text{Na}_5\text{Nd}_9\text{F}_{32}$. Отмечено, что вязкость расплава эвтектического состава выше вязкости расплава первого перитектического состава. Последняя, в свою очередь, выше вязкости расплава второго перитектического состава. Энергии активации исследованных составов имеют следующие значения, кДж/моль: $Q_{\text{эвт.}} = 21 \pm 3$, $Q_{\text{пер.1}} = 37 \pm 3$, $Q_{\text{пер.2}} = 32 \pm 3$. Выявленные на температурных зависимостях вязкости характеристические температуры, как и на температурных зависимостях коэффициента термо-ЭДС, увеличиваются при переходе от эвтектического к перитектическим составам

Существование обнаруженного температурного интервала структурной неоднородности исследованных составов может быть обусловлено динамикой инконгруэнтного плавления двойных соединений NaLaF_4 , NaNdF_4 и $\text{Na}_5\text{Nd}_9\text{F}_{32}$.

Работа выполнена при поддержке Национальной академии наук Украины и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-12-У).